

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000886035

WPI Acc No: 1972-46026T/197229

Deuterisation of satd (04-18)-acyclic hydrocarbon cpds - contg functional  
gps of the class of ethers, alcohols, acids, esters and

Patent Assignee: MERCK SHARP AND DOHME (IA (MERI )

Number of Countries: 007 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2162535	A					197229 B
JP 47012567	A					197235
FR 2118116	A					197246
CA 916723	A					197252
DE 2162535	B					197343
GB 1344857	A	19740123				197404
CH 568255	A	19751031				197546
US 3966781	A	19760629				197628

Priority Applications (No Type Date): CA 100961 A 19701217

Abstract (Basic): DE 2162535 A

Deuterised satd 4-18C acyclic hydrocarbon cpds of b.p  $\geq 100$  degrees  
C contg. functional gps of the classes ethers, alcohols, mono- di and  
poly-carboxylic acids and their esters and amides are prepd by treating  
(un)satd. cpds in the fluid state with O<sub>2</sub> gas in the presence of metal  
catalysts of Gp. VII or VIII at temps up to 300 degrees pref. 200-250  
degrees till 50-99.5% of the H atoms are replaced by D atoms. Prepn is  
by simultaneous automatic circulation of the liq. substrate and O<sub>2</sub> gas  
through a pref. heated mixture of catalysts which may be distributed on  
a carrier e.g. C or kieselguhr. The product is sepd by extraction with  
a low boiling solvent and recovered by distillation. Esp. active  
catalysts are Pd and Ni.

BEST AVAILABLE COPY



優先権主張  
(1970年12月17日カナダ国出願第100961号)

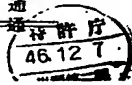
特 許 願

特許庁長官 井土武久 殿

1. 発 明 の 名 称  
官能基含有炭化水素のジューテロ化法
2. 発 明 者  
住 所 (居所) カナダ国、ケベック、モントリオール、  
プランタジネット、アヴェニュー 5643  
氏 名 ジョセフ・ジョージ・アトキンソン (外1名)
3. 特 許 出 願 人  
住 所 アメリカ合衆国、ニュー・ジャーシー、07065、ロホウエー  
イースト・リンカーン、アヴェニュー 126  
メルク・シャープ・エンド・ドーム(アイ・エー)  
コーポレーション  
氏 名 代表者 ジェイムス・エム・プランチ  
国 籍 アメリカ合衆国
4. 代 理 人  
郵便番号 100  
東京都千代田区丸の内3の2の3・富士ビル510号室  
井理士 岡 部 正 (外2名)  
(6444)  
電話 (112) 0096 (代電) ~ 0098

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願書副本 1 通
- (3) 図 面 1 通



1 明 細 書

1. 発 明 の 方 法

官能基含有炭化水素のジューテロ化法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

エーテル、アルコール、モノ、ジ又はポリカルボン酸又はそれらのエステルあるいはアミド誘導体から選ばれ、4~18個の炭素を持ち、少くとも100℃の沸点を持ち、液体状態にあるジューテロ化され飽和された官能基含有非環状炭化水素の製造方法において、液体状態にある該官能基含有炭化水素の飽和又は不飽和類似体、ジューテリウム気体及びオロ族又はオロ族金属から選ばれた触媒を大気温度~500℃の温度で混合し、基質水素原子の5.0~99.5%がジューテリウム原子によつて置換されるまで交換を継続することを特徴とする方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明はジューテロ化された官能基含有炭

(1)

② 特願昭46-98371 ① 特開昭47-12567

④ 公開昭47.(1972) 6.26

審査請求 無 (全 7 頁)

⑨ 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

庁内整理番号

6721 43  
6811 43  
6374 43  
6374 43  
6374 43  
7054 43  
7054 43  
6529 43  
6231 43  
2100 41  
2100 41

⑤ 日本分類

16 B41  
16 B46  
16 B60  
16 B602.2  
16 B602.5  
16 B62  
16 B62  
16 B63  
16 B63  
16 B63  
16 B63

化水素及び基質中に初めから存在する全ての水素をジューテリウム (DEUTERIUM) によつて実質的に置換する新規な方法に関するものである。これらの化合物を製造する方法は、少くとも100℃の沸点を持ち、液体状態にある飽和又は不飽和の官能基含有炭化水素及びジューテリウム気体を触媒の存在下、所望百分率の水素原子がジューテリウム原子によつて置換される如き時間まで一緒にさせることからなる。好ましくは触媒を普通の担体上に保持し、反応を大気温度~約300℃、好ましくは200~250℃の温度で所望程度のジューテロ化が達成されるまで行い。

従つて本発明の目的は少くとも100℃の沸点を持ち、50~99.5原子% Dの同位体純度を持つある新規なデューテロ化され飽和された官能基含有炭化水素を提供することである。

本発明のその上の目的はそのようなデューテロ化され飽和された官能基含有炭化水素の

(2)



製造方法を提供することである。

本発明に従つて、所望程度のデューテロ化が達成されるまで、触媒床を通してジューテリウム気体と共流する液体基質の継続的、自動的循環を行なう交換系又は所望程度のジューテロ化が達成されるまで、触媒及び交換されるべき液体化合物の混合物、好ましくは加熱された混合物中に標識した気体を通す交換系を用いることができる。

この方法によつて有利に過デューテロ化できる官能基含有炭化水素は $C_4 \sim 18$ の非環式飽和又は不飽和エーテル、アルコール、モノ、ジ又はポリカルボン酸及びそれらのエステル、並びにアミドがある。代表的な例として $C_4 \sim 18$ のモノ、ジ又はポリアルカン酸又はアルキン酸又はアルケン酸及びそれらの低級アルキルエステル及びアミド、 $C_4 \sim 18$ のジアルキルエステル、 $C_4 \sim 18$ のアルコキシアルキルエステル、〔例えばグリム、ジグリム、トリグリム、ビス（アルコキシアルキル）エーテル等〕、

(3)



の温度範囲で行なう。

触媒として炭素族及び遷移金属、好ましくは炭素族金属から選ばれた普通の水素添加-脱水素触媒のいかなるものも用いる。パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、ニッケル、レニウム等が最も有利に用いられるが、パラジウム及びニッケルは特に有効である。炭素、ケイソウ土、アルミナ、粘土及びゼオライトを含む種々の担体が用いられるが、炭素及びケイソウ土が好ましい。粉末触媒、小球触媒及び押出触媒が用いられるが、小球形及び押出形が好ましい。触媒の量は臨界的ではないが、一般には活性炭の如き担体上の2%又はそれ以上の触媒が、基質がジューテロ化製品に変換するのを有効に触媒作用することが分つた。

炭化水素液体中へのジューテリウム気体の分散はジューテリウムを多孔ガラス板を通して約5~40メツシユ、有利には10~30メツシユの静止触媒層中に通すことによつて

(5)



特開 昭47-12567

$C_4 \sim 18$ のアルカノール、アルケノール又はアルキノール、アルカノールのモノ、ジ又はポリアルカン酸エステル、並びに上記種類の他の普通の官能基含有炭化水素がある。不飽和の出発物質は本発明方法によつてジューテリウム添加されて飽和されジューテロ化された類似体を形成する。その方法は液体状態にある所望の飽和又は不飽和の官能基含有炭化水素及びジューテリウム気体を触媒の存在下、該炭化水素の沸点以下の温度で一緒にさせ、かくしてジューテリウム気体と液体官能基含有炭化水素の間で水素-ジューテリウム交換を起させるものである。任意に、部分的に又は完全にジューテロ化された非官能基含有炭化水素を追加のジューテリウム源としてこの方法に用いることができる。

ジューテリウム気体と官能基含有炭化水素液体の間で水素-ジューテリウム交換を該化合物の沸点以下でかつ大気温度~約300℃の温度範囲内で、好ましくは200~250

(4)



行なわれる。しかしながら該メツシユの大きさは臨界的要素ではなく、もつと大きくても小さくてもよい。液体官能基含有炭化水素を通るジューテリウム気体の流動は、該気体の流動割合、出発物質中の炭素原子の数、その不飽和度、ジューテロ化される基質の量及び製品中に導入したいジューテリウムの百分率によつて変る時間の間連続的に行なわれ、より高い $D_0$ の流動割合はその時間を減少させ、より低い $D_0$ の流動割合はその時間を増大させる。

反応が終了すれば、ジューテロ化製品が室温で液体であるか固体であるかに基づいて、何らかの方法でジューテロ化製品を分離できる。ジューテロ化製品が室温で液体である時には、それは触媒から排出できるかあるいは低沸点炭化水素、例えばペンタン又はヘキサンで抽出し、次いで溶媒を蒸留で除去する。いずれの場合にもジューテロ化製品を真空蒸留によつて純化する。ジューテロ化製品が室

(6)



1 酒で固体である時にはそれを上記したように  
低沸点炭化水素で抽出し、溶媒を蒸留で除去  
し、次いで固体残渣をペンタン等の如き低沸  
点溶媒から再結晶させる。

5 本発明の方法を行なうに当つて種々の型の  
交換反応器を用いることができる。バッチ式  
反応器として知られている一つの適当な反応  
器は多孔ガラス板から作られた底を持つ反応  
室を有するものである。その室には適当な担  
10 体上に担持された触媒が詰められており、そ  
の上に基質が添えられる。室の頂部には開口  
中に固定されている温度計があり、この開口  
は温度計を取り除くことによつて試料出入口  
として役立つものである。室の下方部分には  
15 導管があり、この導管は多孔ガラス板を通る  
ジューテリウム気体の流動割合を調節する流  
動制御装置を持つている。室の上方部分には  
オ二導管が固定されており、この導管は逆流  
凝縮器に接続されている。所望により室の下  
20 方部分及び導管を油浴中に置き、この油浴は

(7)



1 の如き追加のジューテリウム源を用いること  
ができるが、その使用は本発明方法による官  
能基含有炭化水素の好結果のジューテロ化に  
対し本質的なものではない。

5 上記した交換技術は広い範囲の有機構造型  
に適用でき、実質的に全部の水素原子をジ  
ューテリウムで置換した物質及びそれ以下の任  
意の所望程度の同位体純度のジューテロ化化  
合物を生成する。その方法は比較的安い標識  
10 源であるジューテリウム気体を使用するので、  
多くの場合に別な方法で必要とされる長た  
らしくかつ費用のかかる合成法に望ましい。

本発明方法の重要な特徴は触媒及び交換温  
度（約大気温度～300℃、好ましくは20  
0℃～250℃の範囲内）の適当な選択によ  
15 つて出発物質の分解を最小にし、高度にジ  
ューテロ化された物質を得ることである。それ  
故に本発明の方法は50～99.5原子%Dの  
任意の所望同位体純度の化合物を製造するの  
20 に使用できる。

(9)



特開 昭47-12567 (四)

選ばれた反応温度に調節される。選択的にそ  
の油浴を電気要素の如き他の適当な加熱要素  
で置きかえることができる。

ジューテリウム気体及び交換される液体を  
頂部出入口を通して加熱された触媒床の頂部  
に決定された割合で加えることによつて上記  
反応器を共流反応器として用いるように変更  
することができる。反応器の底からの流出物  
を集め所望の同位体純度の物質が得られるま  
で手動的に又は自動的に、例えば循環ポンプ  
手段によつて反応管に戻して再循環する。

上記反応器はまた、基質を頂部の口を通る  
連続流として加え、同時にジューテリウム気  
体を装置の底にある口を通して加える向流反  
応器として用いるように変更できる。

上記した装置は数百グラムまでのジューテ  
ロ化物質を製造するのに用いられるが、多量  
が所望される場合には容易に拡大できる。

いずれの系においても、部分的に又は完全  
にジューテロ化された非官能基含有炭化水素

(8)



100%同位体純度以下の物質は同位体種  
の混合物を含有することはこの課程の知力の  
ある者に認識できることである。任意の高度  
にジューテロ化された化合物は、定義として  
少量の水素を含有し、それ故に水素を含有し  
ない大部分の種とよりジューテロ化されてい  
ない少量の種から成る。それに対比して低同  
位体純度の化合物は水素だけを含有する大部  
分の物質と1分子当り1個、2個、3個等の  
ジューテリウム原子を持つ種々の量の種を含  
有する。ビス(2-エトキシエチル)エーテ  
ル(99原子%D)はビス(2-エトキシエ  
テル)エーテル- $d_{18}$ を含む数種の同位体種  
からなり、その相対的割合は初めに存在した  
水素のわずかに1%が残っている程度である。  
同様に、セバシン酸ジエチル(95原子%D)  
は5%の水素原子の存在に対して95%のジ  
ューテリウム原子を含有している。

高度にジューテロ化された化合物は多くの  
種類の高度に専門化された研究に用いられる

(10)



価値のある化学品である。一般的な応用は、分離方法の研究に於けるトレーサーとして及び標識化合物の物理的性質の調査用模型化合物として反応機構の研究におけるそれらの使用を含む。これらの化合物は又重要なジューテロ化された低分子量化合物源として有機反応用高温溶媒として用いられ、ある化合物は潤滑油としてあるいは潤滑グリース用ベース流体として用いられる。ジューテロ化された低分子量化合物源としてのそれらの使用例としてビス(2-エトキシエチル)エーテル(99原子% D)に HCl の反応によるジューテロ化されたエチル基の生成及びジューテロ化されたセバシン酸ジブチルの加水分解(これによりジューテロ化されたブタノールとセバシン酸が生成する)がある。これらのジューテロ化された生成物は次にその上の合成用試薬として用いられる。

前記した様に本発明の新規な方法によつて少なくとも100℃の沸点を持ち、飽和され、

(11)



び同位体量を確証することが分つた。

本発明の標識生成物の製造方法は次の実施例を参照することによつて、より完全に理解されるであろう。

#### 実施例1

##### パルミチン酸-D<sub>32</sub>

入口をジューテリウムで完全にふさぎ、活性炭素上に6%のパラジウムを有するもの10gを温度計口を通して30ml容量のバッチ反応器に導入した。パルミチン酸(20g)を加え、温度計部品をセル中に挿入し、水冷凝縮器・蒸発器に取り付けかつジューテリウム気体排出用出口管に取り付けた。セル部品を下げて調温装置付油浴中に入れ、195℃に保ち、次いでジューテリウム気体を40ml/分の割合で調御装置を通してセル中に泡立てた。

バッチ反応器を油浴外に上げ、ジューテリウム流を止め、温度計口を通して注射器で試料を抜きとることによつて分析用に定期的に試料を取り出した。次いでその系を再び上記

(13)



特開 昭47-12567(4)

実質的に完全に標識された官能基含有炭化水素の広い範囲の種々なものが製造できる。ある標識化合物を作るのに必要な経過時間は数週間となり得るが、その方法は分析用試料の定期的取り出しを除いては操作に当つてほんのちよつとの注意を必要とするだけである。

本発明方法のその上の利益は、不飽和官能基含有炭化水素が必要により最終的にそれらの完全に飽和され、標識された対応物になるという事実にある。多分、不飽和の出発炭化水素は最初にジューテリウムで還元されて飽和され、部分的に標識された化合物となり、次いでこれが所望により実質的に完全に交換されることとなる。

本発明方法の更にその上の利益は基質の分解や異性化が交換条件下では観察されないことである。回収した標識生成物は蒸気相クロマトグラフィーによつて均質となり、シャープな融点及び正確な沸点を持つ。更に、質量スペクトルが完全に標識した化合物の構造及

(12)



の如くに操作した。

23日間の交換の後質量スペクトル分析によつて測定したところ、パルミチン酸は96原子%のDを含有しており、収量は79(38%)、融点は63℃であつた。

触媒を炭素上に5%のルテニウムを有する同量の触媒で置き換えて実施例1の方法を繰り返して、195℃における25日間の交換の後99原子%のDを持つパルミチン酸-D<sub>32</sub>を得た。

実施例1に記載したと実質的に同一の方法で製造した他の化合物を才1表に示す。

(14)



特開 昭47-12567 (5)

才 I 表

実施例 番号	出発物質	最終生成物 (原子% D)	沸点 ℃	収率 %	交換時間 日	温度 ℃	D <sub>2</sub> の流動割合 ml/分
2	ラウリン酸	ラウリン酸 (68)	44 (融点)	40	38	195	40
3	セバシン酸 ジブチル	セバシン酸 ジブチル (86)	338~342	50	38	150	40
4	ジ-n-オク チルエーテル	ジ-n-オクチル エーテル (87)	285~287	35	5	195	40
5	ラウリン酸 エチル	ラウリン酸 エチル (91)	240~242	37	18	195	40

## 実施例 6

ジ-n-オクチルエーテル-d<sub>34</sub>

ジ-n-オクチルエーテルを毎分 120 ~ 180 滴の割合で、6 % pd / c (10 g) を含有し 150℃ に維持されている共流反応器に加え、デューテリウム気体を 150 ml/分の割合で連続的にそれに通した。反応器はポンプを装着しており、液体基質を触媒場中に自動的に再循環した。全部で 27.8 g のジ-n-オクチルエーテルをその工程の初めに系

(15)



に加え、6 日間の交換の後 98.5 原子% の D を持つ 16.05 g のジ-n-オクチルエーテルを得た。その構造及び同位体純度を質量スペクトル分析で確認した。

実施例 6 に記載したと実質的に同一の方法でデューテロ化した他の化合物を才 I 表に示す。

才 I 表

実施例 番号	出発物質	最終生成物 (原子% D)	沸点 ℃	収率 %	交換時間 日	温度 ℃	D <sub>2</sub> の流動割合 ml/分
7	セバシン酸 ジエチル	セバシン酸ジエ チル-d <sub>34</sub> (95)	298~302	15	3 日	250	150
8	セバシン酸 ジエチル	セバシン酸 ジエチル (46)	③	50	6 時間	200	70
9	セバシン酸 ジエチル ①	セバシン酸 ジエチル (25)	⑤	50	6 時間	200	70
10	アジピン酸 ジプロピル	アジピン酸ジ プロピル (75)	152~153 (16 mm Hg で)	40	24 時間	200	70
11	トリプロピオン	ジプロプロニ ン-d <sub>34</sub> (96)	176~181 (20 mm Hg で)	25	17 日	200	150
12	ジ-n-オクチル エーテル	ジ-n-オクチル エーテル-d <sub>34</sub> (98.5)	③	50	5 日	200	150

(16)

実施例 番号	出発物質	最終生成物 (原子% D)	沸点 ℃	収率 %	交換時間	温度 ℃	D <sub>2</sub> の流動割合 ml/分
13	ビス(2-エトキシ エチル)エーテル	ビス(2-エトキシエチル) エーテル-d <sub>10</sub> (99.2)	⑤	55	6日	200	150
14	ビス(2-メトキシ エチル)エーテル	ビス(2-メトキシエチル) エーテル-d <sub>10</sub> (99.5)	⑤	30	6日	200	150
15	トリグリム(トリエ チレングリコールジ メチルエーテル)	トリグリム-d <sub>10</sub> (99.5)	274~276	7	89日	200	150
16	N,N-ジメチル アセトアミド④	N,N-ジメチルアセト アミド-d <sub>6</sub> (99)	165	40 ⑤	4日 ④	200	150

- ① 28% Ni / ケイソウ土触媒を使用  
 ② グリセロールのトリプロピオン酸エステ  
 ル  
 ③ 構造及び同位体量を質量スペクトル分析  
 で確認  
 ④ 28% Ni / ケイソウ土触媒を使用。又こ  
 の出発物質を6% pd / c 触媒の存在下で  
 交換して実質的に同一の結果が得られた。  
 ⑤ 収率: デユーテロ化された物質が交換装置  
 を出るD<sub>2</sub>気体中に伴なわれるために損失

(17)

が大きい。凝縮器の後に-7.0℃のトラ  
 ップを置くことによつてこれらのほとんどを  
 回収できる。回収した物質を交換系  
 にかえすかあるいは新しいバッチ用に取  
 つて置く。

- ④ 時間: 任意のデユーテロ化水準で触媒を  
 取り換えるかあるいは再活性することによ  
 つて交換時間を短縮できる。

#### 実施例 17

ビス(2-エトキシエチル)エーテル-d<sub>10</sub>

15gの6% pd / c 及び3.61gのエー  
 テルを用いる以外は実施例6に記載されたと実  
 質的に同一の方法でビス(2-エトキシエチ  
 ル)エーテルの交換を行なった。200℃に  
 於ける7日間の交換の後、99.2原子%のD、  
 沸点189~190℃を持つビス(2-エト  
 キシエチル)エーテルを22.1g得た。

炭素上に3%のロジウムを持つ触媒を用い  
 た以外は同一方法によつてビス(2-エトキ  
 シエチル)エーテルを用いて別の交換を行な

(18)

つた。200℃に於ける10日間の交換の後、  
 99原子%のDを持つビス(2-エトキシエ  
 チル)エーテルを得た。

#### 実施例 18

1-ドデカノール-d<sub>22</sub>

1-ドデカノール(20g)及びn-ドデ  
 カン(61原子% D, 20g)の溶液を、3  
 % pd / c (25g)を含有するバッチ反応器  
 に加えた。反応器を195℃に加熱し、デユ  
 ーテリウム気体の通過を31日間、60ml/  
 分に維持し、その後生成物をシリカゲル上で  
 分離して99原子%のD、融点25℃を持つ  
 1-ドデカノール-d<sub>22</sub>、3.5g及びn-ドデ  
 カン(99原子% D)を得た。

#### 実施例 19

ジ-n-オクチルエーテル-d<sub>34</sub>

実施例6で使用了な出発物質及び触媒を同  
 量のジ-n-オクチルエーテル及び炭素上に  
 5%のレニウムを有するもの(37%)で置  
 き換えて実施例6に記載されたと実質的に同

(19)



一の方法を行ない、200℃に於ける10日間の交換の後99原子%のDを持つジ-n-オクチルエーテル-d<sub>34</sub>を得た。その構造及び同位体純度を質量スペクトル分析によって確認した。

#### 実施例 20

##### ステアリン酸-d<sub>36</sub>

パルミチン酸の代りに精製市販等級のオレイン酸(シス-9-オクタデセン酸)20gを用い、5gの触媒を使用し、デューテリウム流動割合を150ml/分に調節して実施例1に記載した方法を用いて15日間の交換の後99原子%のDを持つステアリン酸を55%の収率で得た。

#### 実施例 21

##### ステアリン酸エチル-d<sub>40</sub>

パルミチン酸の代りに20gのオレイン酸エチルを用い、5gの触媒を使用し、デューテリウム流動割合を150ml/分に調節して実施例1に記載した方法を用いて17日間の

(20)

#### 特開 昭47-12567 の

交換の後99原子%のDを持つステアリン酸エチルを50%の収率で得た。

本発明の実施態様は次の通りである。

- (1) 特許請求の範囲に記載した方法。
- (2) デューテロ化を官能基含有基質の沸点以下の温度で行なり才(1)項に記載した方法。
- (3) 部分的に又は完全にデューテロ化した非官能基含有炭化水素を追加のデューテリウム源として用いる才(1)又は(2)項に記載した方法。
- (4) 触媒がパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、ニツケル及びレニウムから選ばれたものである才(1)又は(2)項に記載した方法。
- (5) 官能基含有炭化水素がC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>のアルカン酸又はそのエステルあるいはアミドである才(1)又は(2)項に記載した方法。
- (6) 官能基含有炭化水素がC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>のジアルキルエーテルである才(1)又は(2)項に記載した方法。

(21)



(7) 官能基含有炭化水素がC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>のアルカノールである才(1)又は(2)項に記載した方法。

(8) 官能基含有炭化水素がグリム、ジグリム又はトリグリムから選ばれたものである才(1)又は(2)項に記載した方法。

出願人 メルク・シャープ・エンド・ドーム  
(アイ・エー)コーポレーション

代理人 岡 部 正  
同 安 井 幸  
同 栗 林





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**